

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-281382

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl.

C03C 4/12  
C03C 3/068  
C03C 3/095  
C03C 10/04  
C09K 11/00  
C09K 11/59  
C09K 11/63  
C09K 11/67  
C09K 11/74  
C09K 11/75  
C09K 11/78

(21)Application number : 11-112742

(71)Applicant : OHARA INC

(22)Date of filing : 20.04.1999

(72)Inventor : FU KETSU  
OCHI YASUO  
UEHARA SUSUMU

(30)Priority

Priority number : 10268137  
11019818

Priority date : 22.09.1998  
28.01.1999

Priority country : JP

JP

## (54) LUMINOUS FLUORESCENT GLASS CERAMICS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart the characteristics such as high afterglow brightness, long afterglow time, excellent chemical resistance and resistance to light by incorporating, SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, MgO and MO (M is Ca, Sr or Ba) as main components, an activator and an auxiliary activator and optional additives.

SOLUTION: The luminous fluorescent glass ceramics contains, by molar percentage, 30 to 70% SiO<sub>2</sub> to 10% GeO<sub>2</sub>, 5 to 40% MgO and 10 to 55% MO (M is one or at least two of Ca, Sr and Ba), 0 to 15% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 to 10% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 to 10% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 to 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 to 15% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 to 10% MeO (Me is Be, Zn, Cd or Pb), 0 to 6% R<sub>2</sub>O (R is Li, Na or K), 0 to 8% Cl+F, 0 to 8% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 to 6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ZrO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>, 0 to 14% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.0001 to 5% (expressed in terms of outer percentage) Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an activator, and 0.0001 to 6% (expressed in terms of outer percentage) Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln is Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb or Lu).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3396443

[Date of registration]

07.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-281382

(P2000-281382A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>          | 識別記号 | F I           | テマコード (参考) |
|------------------------------------|------|---------------|------------|
| C 0 3 C 4/12                       |      | C 0 3 C 4/12  | 4 G 0 6 2  |
| 3/068                              |      | 3/068         | 4 H 0 0 1  |
| 3/095                              |      | 3/095         |            |
| 10/04                              |      | 10/04         |            |
| C 0 9 K 11/00                      |      | C 0 9 K 11/00 | D          |
| 審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く |      |               |            |

|              |                            |          |   |
|--------------|----------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願平11-112742               | (71) 出願人 | 000128784<br>株式会社オハラ<br>神奈川県相模原市小山 1 丁目15番30号 |
| (22) 出願日     | 平成11年 4 月20日 (1999. 4. 20) | (72) 発明者 | 傅 杰<br>神奈川県相模原市小山 1 丁目15番30号 株<br>式会社オハラ内     |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平10-268137               | (72) 発明者 | 越智 康雄<br>神奈川県相模原市小山 1 丁目15番30号 株<br>式会社オハラ内   |
| (32) 優先日     | 平成10年 9 月22日 (1998. 9. 22) | (74) 代理人 | 100070747<br>弁理士 坂本 徹 (外 1 名)                 |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)                   |          |   |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平11-19818                |          |   |
| (32) 優先日     | 平成11年 1 月28日 (1999. 1. 28) |          |   |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)                   |          |   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄光性蛍光ガラスセラミックス

(57) 【要約】

【課題】 残光輝度が高く残光時間も長く、化学耐久性、耐光性に優れるという特性を備えた上でなおかつ、製造過程が簡単で、成形性に富み、不透明なものはもちろん、透明なものでも容易に作製できる蓄光性蛍光ガラスセラミックスを提供する。

【解決手段】  $\text{SiO}_2\text{-MgO-MO}$  (但し、MはCa, Sr, Baの中から選ばれる1種または2種以上の元素) -  $\text{Eu-Ln}$  (但し、LnはCe, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの中から選ばれる1種または2種以上の元素) 系で、任意成分として、 $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MeO}$  (但し、MeはBe, Zn, Cd, Pbの中から選ばれる1種または2種以上の元素),  $\text{R}_2\text{O}$  (但し、RはLi, Na, Kの中から選ばれる1種または2種以上の元素),  $\text{Cl+F}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5+\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{As}_2\text{O}_3$ の添加が可能な蓄光性蛍光ガラスセラミックス。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 モル%で

|                                   |        |
|-----------------------------------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                  | 30～70% |
| GeO <sub>2</sub>                  | 0～10%  |
| MgO                               | 5～40%  |
| MO                                | 10～55% |
| 但し、MはCa、Sr、Baの中から選ばれる1種または2種以上の元素 |        |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0～15%  |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0～10%  |
| Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 0～10%  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 0～10%  |

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

助賦活剤として、

Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

但し、LnはCe、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの中から選ばれる1種または2種以上の元素の組成を含有することを特徴と

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

を含有することを特徴とする請求項1記載の蓄光性蛍光ガラスセラミックス。

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の蓄光性蛍光ガラスセラミックス。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

を含有することを特徴とする請求項1から3のうちのいずれか一項記載の蓄光性蛍光ガラスセラミックス。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ZrO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>

を含有することを特徴とする請求項1から4のうちのいずれか一項記載の蓄光性蛍光ガラスセラミックス。

【請求項6】 主結晶相としてM<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>（但し、MはCa、Sr、Baの中から選ばれる1種または2種以上の元素）を含有する請求項1から5のうちのいずれか一項記載の蓄光性蛍光ガラスセラミックス。

【請求項7】 請求項1記載の組成を含有する原ガラスを熱処理して得られることを特徴とする、請求項1から6のうちのいずれか一項記載の蓄光性蛍光ガラスセラミックス。

【請求項8】 請求項1記載の組成を含有する原ガラスと、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、SrO、CaO、MgO、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびこれらに変わる物質群から選ばれる1種または2種以上を混合し、これらを焼成して得られることを特徴とする蓄光性蛍光ガラスセラミックス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光の照射による残光特性を有し、しかも残光輝度が高く残光時間が長く、残光色が多様な、新規蓄光性蛍光ガラスセラミックスに関

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～15%

MeO 0～10%

但し、MeはBe、Zn、Cd、Pbの中から選ばれる1種または2種以上の元素

R<sub>2</sub>O 0～6%

但し、RはLi、Na、Kの中から選ばれる1種または2種以上の元素

Cl+F 0～8%

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～8%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ZrO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub> 0～6%Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～4%

賦活剤として、

0.0001～5%（外割）

0.0001～6%（外割）

する蓄光性蛍光ガラスセラミックス。

## 【請求項2】 モル%で

0.005～10%

## 【請求項3】 モル%で

0.005～6%

## 【請求項4】 モル%で

0.005～6%

## 【請求項5】 モル%で

0.005～5%

するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 蛍光とは、外部からの刺激（励起）によって物質が可視域付近の光を発する現象であり、蛍光灯、放電ランプ、CRT（Cathod Ray Tube）いわゆるブラウン管などの発光がこれを用いている。蛍光を発する物質を蛍光体というが、励起停止後に目に感じられる程度の時間（0.1秒程度以上）の蛍光が続く場合、これを燐光と呼び、さらに燐光の続く時間（すなわち残光時間）が室温で数時間に及ぶような長残光性を持つ蛍光体を、蓄光性蛍光体と呼んでいる。

【0003】 このような蓄光性蛍光体としては硫化物系と酸化物系が知られている。ZnS：Cuは数十年前に実用化された代表的な硫化物系蓄光性蛍光体である。しかし残光時間がせいぜい3時間程度で短いという問題点があり、更に日光に含まれる紫外線と大気中に含まれる水分により、ZnS+H<sub>2</sub>O→ZnO+H<sub>2</sub>Sの形に分解され、蛍光体粒子自体が黒化し、これに伴い残光輝度も低下するため、短期間で著しい機能低下を生じるという欠点を持っている。そのため、これら蓄光体は主に夜光時計や屋内の夜間表示など、非常に限られた用途に限定されていた。

【0004】一方、酸化物系の中で代表的な蓄光性蛍光体として $m(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x) \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ :  
中国特許CN1053807A、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_{4-x}$ :  
 $\text{Eu}_x$ 、 $\text{Ln}_y$ : 特開平8-127772、 $(\text{Zn}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Mn}_y)\text{O} \cdot n(\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z)\text{O}_3$ : 特開平10-88126、 $m(\text{Sr}_{1-a}\text{M}^1_a)\text{O} \cdot n(\text{Mg}_{1-b}\text{M}^2_b)\text{O} \cdot 2(\text{Si}_{1-c}\text{Ge}_c)\text{O}_2$ :  $\text{Eu}_x$ 、 $\text{Ln}_y$ :  
特開平9-194833が報告されている。これらの蓄光性蛍光体は残光輝度が高く、さらに残光時間も長いという特徴に加えて、化学耐久性、耐光性に優れるという特性を持っている。そのため、これらの蛍光体は既存の夜光時計や屋内の夜間表示などの狭い用途の以外に、防災標識、位置認識用危険防止の表示、装飾品等への幅広い用途も期待される。しかし、これら既存の蓄光性蛍光体は全て従来の焼結法により作製されたセラミックス(焼結体)であって、製造過程が煩雑で、しかも蛍光体自体が透明なものが得難い。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、残光輝度が高く残光時間も長く、化学耐久性、耐光性に優れるという特性を備えた上でなおかつ、製造過程が簡単で、成形性に富み、不透明なものはもちろん、透明なものでも容易に作製できる蓄光性蛍光ガラスセラミックスを提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】セラミックス(焼結体)に比べてガラスセラミックスは次の五つのメリットがある。(1)面倒な原料混合がいらないこと。(2)ガラス熔解の段階で攪拌する事によって非常に均一なものが得られ、物性にバラツキがないこと。(3)ガラスの特性を活かして所望の形状に容易に作れること。(4)熱処理条件の制御により透明なものが得られること。(5)粉体を得る場合でも最終処理温度が低いいため簡単に粉砕できること。そのため、蓄光性蛍光ガラスセラミックスを実現すれば物性の向上や上述のようなメリットを活かした、より幅広い用途の展開が期待される。

$\text{Eu}_2\text{O}_3$

助賦活剤として、

$\text{Ln}_2\text{O}_3$

但し、 $\text{Ln}$ は $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ の中から選ばれる1種または2種以上の元素の組成を含有することを特徴と

$\text{B}_2\text{O}_3$

を含有することを特徴とする請求項1記載の蓄光性蛍光ガラスセラミックスであり、請求項3に記載の発明は、

$\text{Y}_2\text{O}_3$

を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の蓄光性蛍光ガラスセラミックスであり、請求項4に記載の発

$\text{Al}_2\text{O}_3$

を含有することを特徴とする請求項1から3のうちの

【0007】本発明者は、 $\text{SiO}_2$ とアルカリ土類金属酸化物を基本成分とした組成に希土類元素を添加して詳細な実験を行った結果、特定の組成においてガラスを作製でき、しかもそのガラスを熱処理することにより、残光性を示し、且つ残光輝度が高く、残光時間が長く残光色が多様な蓄光性蛍光ガラスセラミックスになることを発見した。また、その原ガラスとその他の特定の原料とを混合し、これらを焼成することによって得られた蓄光性蛍光ガラスセラミックスは、従来の焼結法で作製したセラミックスからなる既存の蓄光性蛍光体に比べて残光特性が著しく向上することを発見し、本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、請求項1に記載の発明は、モル%

$\text{SiO}_2$  30~70%

$\text{GeO}_2$  0~10%

$\text{MgO}$  5~40%

$\text{MO}$  10~55%

但し、 $\text{M}$ は $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ の中から選ばれる1種または2種以上の元素

$\text{B}_2\text{O}_3$  0~15%

$\text{Y}_2\text{O}_3$  0~10%

$\text{Sc}_2\text{O}_3$  0~10%

$\text{Al}_2\text{O}_3$  0~10%

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  0~15%

$\text{MeO}$  0~10%

但し、 $\text{Me}$ は $\text{Be}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Pb}$ の中から選ばれる1種または2種以上の元素

$\text{R}_2\text{O}$  0~6%

但し、 $\text{R}$ は $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ の中から選ばれる1種または2種以上の元素

$\text{Cl}+\text{F}$  0~8%

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  0~8%

$\text{P}_2\text{O}_5+\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$  0~6%

$\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{As}_2\text{O}_3$  0~4%

賦活剤として、

0.0001~5% (外割)

0.0001~6% (外割)

する蓄光性蛍光ガラスセラミックスである。

【0009】また、請求項2に記載の発明は、モル%で

0.005~10%

モル%で

0.005~6%

明は、モル%で

0.005~6%

れか一項記載の蓄光性蛍光ガラスセラミックスであり、

請求項5に記載の発明は、モル%で



を含有することを特徴とする請求項1から4のうちいずれか一項記載の蓄光性蛍光ガラスセラミックスである。

【0010】また、請求項6に記載の発明は、主結晶相として $M_2MgSi_2O_7$ （但し、MはCa、Sr、Baの中から選ばれる1種または2種以上の元素）を含有する請求項1から5のうちいずれか一項記載の蓄光性蛍光ガラスセラミックスであり、請求項7に記載の発明は、請求項1記載の組成を含有する原ガラスを熱処理して得られることを特徴とする、請求項1から6のうちいずれか一項記載の蓄光性蛍光ガラスセラミックスであり、請求項8に記載の発明は、請求項1記載の組成を含有する原ガラスと、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Tm_2O_3$ 及びこれらに変わる物質群から選ばれる1種または2種以上を混合し、これらを焼成して得られることを特徴とする蓄光性蛍光ガラスセラミックスである。

【0011】本発明の請求項1から5までに記載のガラスセラミックスの組成、および、請求項7および8における原ガラスの組成は、酸化物基準のモル%で表示したものである。そのガラスセラミックスの組成を上記のように限定した理由について、以下に述べる。

【0012】 $SiO_2$ はガラス形成に必須の成分であり、またホスト結晶相の構成成分でもある。その量が30モル%未満では原ガラスが不安定になり、また70モル%を超えると原ガラスの溶融が困難になる。より好ましくは32～65モル%、特に好ましくは32～60モル%の範囲である。

【0013】 $GeO_2$ は $SiO_2$ と類似な働きをする成分で、 $SiO_2$ の一部を $GeO_2$ で置換してもガラスの生成に影響しないが、 $GeO_2$ が高価のため10モル%以下にすべきである。

【0014】 $MgO$ はガラスの融点を下げる効果があり、さらにホスト結晶相を構成し、本発明の目的である蓄光性をもたすのに不可欠な成分である。良好な残光特性を得るために $MgO$ を5～40モル%含まなければならない。より良好な前記特性を得ようとするならば、12～35モル%の範囲が好ましい。

【0015】 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ はガラスの融点を下げる効果があり、さらに $MgO$ 、 $SiO_2$ と共にホスト結晶相を構成するため、少なくとも1種を含まなければならない。ガラスを得るためと良好な残光特性を得るために、これらの1種または2種以上の成分の合計を10～55モル%の範囲にしなければならない。より良好な前記特性を得ようとするならば、15～50モル%の範囲が好ましい。

【0016】 $B_2O_3$ はガラスの融点を下げ、ガラスの安定性と溶融性を改善する効果を有すると共にガラス化範

0.005～5%

囲の拡大に大きく寄与するので15モル%まで添加し得るが、その以上を超えると残光特性が低下してしまう。好ましい添加量は0.005～10モル%の範囲である。

【0017】 $Y_2O_3$ 、 $Sc_2O_3$ および $Al_2O_3$ 成分は、ガラスの安定性と溶融性を改善する効果を有し、さらに熱処理により析出したアルカリ土類金属シリケート結晶相に固溶し、残光特性の向上に寄与するのでそれぞれ10モル%まで添加し得るが、その以上を超えるとガラスの安定性および残光輝度は低下してしまう。好ましい添加量は0.005～6モル%の範囲である。

【0018】 $Ga_2O_3$ 成分は、 $Y_2O_3$ 、 $Sc_2O_3$ または $Al_2O_3$ と同様にガラスの安定性と溶融性を改善する効果を有し、さらに熱処理により析出したアルカリ土類金属シリケート結晶相に固溶し、残光特性の向上と発光色の多様化に寄与するので15モル%まで添加し得るが、その以上を超えるとガラスの安定性および残光輝度は低下してしまう。好ましい添加量は0.005～10モル%の範囲である。

【0019】二価金属酸化物( $BeO$ 、 $ZnO$ 、 $CdO$ 、 $PbO$ )及びアルカリ酸化物( $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ )はガラスの融点を下げ、ガラス溶融性を改善する効果があるので、二価金属酸化物の1種または2種以上を合計で10モル%まで、アルカリ酸化物の1種または2種以上を合計で6モル%までそれぞれ添加し得る。

【0020】ハロゲン化物および $Bi_2O_3$ はガラスの融点を下げ、ガラス溶融性を改善する効果があると同時にガラスセラミックスの残光特性の改善にも効果があるのでそれぞれ8モル%まで添加し得るが、それ以上を添加するとガラスの安定性及び耐久性及びガラスセラミックスの残光特性が悪くなる。

【0021】 $P_2O_5$ 、 $ZrO_2$ 、 $SnO_2$ の添加により所望の結晶相が析出しやすくなるため、残光特性が向上する。特に、 $P_2O_5$ 成分は $ZrO_2$ 、 $SnO_2$ と違ってガラス形成酸化物であるため、ガラスの融点を下げると共にガラスの溶融性及び安定性の改善にも大きく寄与する。しかし、これら成分の1種または2種以上の合計は6モル%以下に制限すべきであり、その量を超えると原ガラスの溶融性、安定性及びガラスセラミックスの残光特性が悪くなる。好ましい添加量は0.005～5モル%の範囲である。

【0022】 $Sb_2O_3$ および/または $As_2O_3$ 成分は、ガラス溶融の際の清澄剤および還元剤として添加し得るが、これらの1種または2種の合計量は4モル%以下で十分である。

【0023】 $Eu_2O_3$ は発光成分で必須である。出発原料として $Eu^{3+}$ の形で加えるが、本発明の目的の蓄光性をもたすのは $Eu^{2+}$ であるため、製造の過程で還元剤

または還元雰囲気を用いることによって $\text{Eu}^{2+}$ にしなければならない。 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の形で計量の場合に、その量が0.0001モル%未満では光吸収が悪く肉眼で認識できるほどの残光輝度が得られず、逆に5モル%を超えると濃度消光を起こし、残光輝度が低下する。より好ましくは0.001~4モル%、特に好ましくは0.003~3モル%の範囲である。

【0024】 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} : \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) は残光輝度と残光輝度時間の向上に顕著な効果がある成分であるが、その添加量はこれらの成分の1種または2種以上の合計で0.0001モル%に達しないとその効果が不十分で、逆に6モル%を超えると濃度消光を起こし、残光特性にかえって悪い影響を与える。好ましくは、0.001~5モル%、特に好ましくは0.01~5モル%の範囲である。

【0025】請求項8に記載の発明のガラスセラミックスは請求項1に記載の原ガラスとその他の特定の原料とを混合し、これらを焼成して複合化することによって得られる。ここで原ガラスと混合されるその他の特定の原料としては、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ などが挙げられる。これらのうち $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ 及び $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ 及び $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はそれぞれ $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{CaO}$ に変わる物質である。これらの成分は単独でもしくは組み合わせで上述のガラスと複合化することによって異なる残光特性が得られると同時に残光輝度も既存のものに比べて大幅に向上する。良好の残光特性を得るためにガラスの含有量は重量%で最低0.5%が必要である。

【0026】

【発明の実施の形態】請求項1から7までに記載の発明の蓄光性蛍光ガラスセラミックスは以下の方法により製造することができる。すなわち、各出発原料を所定の比に秤量し、よく混合した後、白金または石英またはアルミナをつばを用いて空気中または還元剤を用いた環境または還元雰囲気中で1250~1600℃で1~10時間溶解する。空気中でガラスを作製する場合にその後の熱処理は還元雰囲気で行うことが好ましい。還元雰囲気または還元剤を用いてガラスを作製する場合にはその後の熱処理は不活性ガス雰囲気もしくは還元雰囲気で行えばよい。なお、還元剤としてガラスの組成に影響のないカーボン粉末や、ケイ素、アルミニウム、亜鉛などの金属粉末を添加することができる。バルク製品を得ようとする場合、ガラス融液を金型に流し込み所定の形状に成形しガラスを得る。その後、この原ガラスを700~1

250℃の範囲で0.5~36時間熱処理し、バルク状の蓄光性蛍光ガラスセラミックスを得る。

【0027】一方、粉体の蓄光性蛍光ガラスセラミックスを得ようとする場合、バルクガラス、あるいは粉碎しやすくするために水などに投入し急冷して得た原ガラスを粉碎して粉末とした後、熱処理して本発明の蓄光性蛍光ガラスセラミックスガラスを得ることができる。さらにこれを粉碎・分級して粉体の蓄光性蛍光ガラスセラミックスとする事ができる。本発明の蓄光性蛍光ガラスセラミックスはガラス相がある為、また熱処理温度が低い為、既存の焼結法により作製されたセラミックスからなる蓄光性蛍光体に比べて非常に粉碎しやすい。

【0028】さらに薄膜状の蓄光性蛍光ガラスセラミックスを得ようとする場合、上述のように作製した原ガラス粉末を溶媒に分散し、基板やセラミックス製品の表面に均一に塗った後還元雰囲気中で熱処理を行い、蓄光性を有する薄膜でコーティングされた製品を得ることができる。

【0029】また、請求項8に記載の発明の複合化ガラスセラミックスは次の方法により製造することができる。まず、請求項1に記載の組成を含有する原ガラスを上述の方法で作製した後、細かく粉碎する。次にこの原ガラス粉末とその他の特定の原料をよく混合し、還元雰囲気中で900~1600℃の範囲で0.5~12時間焼成して蓄光性蛍光ガラスセラミックスを得る。この方法で製造した蓄光性蛍光ガラスセラミックスは、従来の焼結法で作製した既存の蓄光性蛍光体に比べて容易に粉碎することができる。また、上述のように作製した原ガラス粉末とその他の特定の原料とをよく混合し、金型成型器を用いて加圧成形した後、還元雰囲気中で上記の温度範囲で焼成すれば、バルク状の蓄光性蛍光ガラスセラミックスを得ることもできる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0031】（実施例1）原料として $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ を使用する。これらをモル比で、 $\text{SiO}_2=43$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3=2$ ,  $\text{SrO}=30$ ,  $\text{MgO}=25$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3=0.1$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3=1$ という組成になるように秤量し、均一に混合した後、1500℃で3時間熔融した。その後、均一になったガラス融液を金型に流し込み、650℃でアニールした。こうして得られたガラスを更に還元雰囲気中で850℃で3時間熱処理を行った後、室温までに放冷し、透明な蓄光性蛍光ガラスセラミックスを得た。

【0032】図1(a)にそのガラスセラミックスの写真を示す。図2に本実施試料を熱処理する前後のバルクX線回折パターンを示す。熱処理する前(a)はガラス特有のブロードなカーブになっているのに対し、処理し

た後の試料(b)(ガラスセラミックス)は結晶によるシャープなピークが現れている。つまり、熱処理によりガラスから結晶質が多量に析出した。解析の結果、これらのピークは $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶相によるものであると判明した。図3に蛍光灯の照射停止後の発光スペクトルを示す。蛍光灯の波長より短い紫外線光源などの励起にもより、同様な発光スペクトルを示すことが確認された。図3に示すように470nm付近にピークを持ち、幅広い波長範囲で発光することがわかる。尚、暗所で青色の残光が長時間にわたって観察された。

【0033】(実施例2)原料として $\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ を使用する。これらをモル比で、 $\text{SiO}_2=44.5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3=1$ 、 $\text{SrO}=23$ 、 $\text{CaO}=6$ 、 $\text{MgO}=25$ 、 $\text{ZrO}_2=0.5$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3=0.05$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3=1$ という組成になるように秤量し、均一に混合した後、1480℃で3時間熔融した。その後、均一になったガラス融液を金型に流し込み、650℃でアニールした。こうして得られたガラスを更に還元雰囲気で850℃で2時間熱処理を行った後、室温までに放冷し、透明な蓄光性蛍光ガラスセラミックスを得た。図1(b)にそのガラスセラミックスの写真を示す。析出した結晶相はX線回折パターン解析により $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ であることが分かった。図4に蛍光灯の照射停止後の発光スペクトルを示す。490nm付

近にピークを持ち、幅広い波長範囲で発光することがわかる。尚、暗所で青緑色の残光が長時間にわたって観察された。

【0034】(実施例3)原料として $\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ を使用する。これらをモル比で、 $\text{SiO}_2=40$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3=3$ 、 $\text{SrO}=29$ 、 $\text{CaO}=8$ 、 $\text{MgO}=20$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3=0.05$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3=0.5$ という組成になるように秤量し、均一に混合した後、1580℃で3時間熔融した。その後、均一になったガラス融液を水に急冷し、ガラスを作製した。その後、ガラスを粉碎し、アルミナるつぼに詰めて還元雰囲気で980℃で5時間熱処理を行い、本発明の蓄光性蛍光ガラスセラミックスを作製した。さらにそのガラスセラミックスを粉碎・分級した試料の粉末X線回折パターンを図5に示す。析出した結晶相は $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ であることが判明した。本ガラスセラミックスの発光ピークが490nm付近にあり、暗所で青緑色の残光が長時間にわたって観察された。

【0035】(実施例4～44)実施例3と類似な方法で、実施例4～44を作製し、それらの組成比と残光色を表1にまとめた。

【0036】

【表1】



| No. | ガラスセラミックス組成   | 熱処理条件              | 残光色 <sup>1</sup> |
|-----|---|--------------------|------------------|
| 4   | $55\text{SiO}_2 \cdot 30\text{SrO} \cdot 15\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{Dy}_2\text{O}_3$  | 1100°C-2H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 5   | $46\text{SiO}_2 \cdot 27\text{SrO} \cdot 27\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{Dy}_2\text{O}_3$  | 1050°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 6   | $45\text{SiO}_2 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$  | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 7   | $44\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 27\text{SrO} \cdot 27\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.3\text{Dy}_2\text{O}_3$                                  | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 8   | $43\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{Dy}_2\text{O}_3$                                  | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 9   | $43\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                                  | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 10  | $43\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Dy}_2\text{O}_3$                                    | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 11  | $43\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Dy}_2\text{O}_3$                                    | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 12  | $43\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.5\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                                  | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 13  | $41\text{SiO}_2 \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                                  | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 14  | $40\text{SiO}_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 36\text{SrO} \cdot 19\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                                  | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 15  | $43\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SrO} \cdot 5\text{BaO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 16  | $41\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 27\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$     | 1000°C-5H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 17  | $37\text{SiO}_2 \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 36\text{SrO} \cdot 18\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$     | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 18  | $42.8\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{Dy}_2\text{O}_3$  | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 19  | $42.6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{Dy}_2\text{O}_3$  | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 20  | $42.7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.3\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{Dy}_2\text{O}_3$ | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 21  | $42.8\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{Tm}_2\text{O}_3$  | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |

【0037】

【表2】

| No. | ガラスセラミックス組成  | 熱処理条件              | 残光色 <sup>1</sup> |
|-----|--|--------------------|------------------|
| 22  | $42.6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{Tm}_2\text{O}_3$                       | 1000°C-3H<br>還元雰囲気 | 青                |
| 23  | $41\text{SiO}_2 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 29\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 20\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                                    | 980°C-5H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 24  | $45\text{SiO}_2 \cdot 27\text{SrO} \cdot 6\text{CaO} \cdot 22\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$  | 980°C-5H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 25  | $43\text{SiO}_2 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                                    | 980°C-5H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 26  | $42.5\text{SiO}_2 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$    | 980°C-3H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 27  | $42.5\text{SiO}_2 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{ZrO}_2 \cdot 24\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$            | 980°C-3H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 28  | $42.5\text{SiO}_2 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{SnO}_2 \cdot 24\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$            | 980°C-3H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 29  | $42.2\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$ | 980°C-5H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 30  | $42.5\text{SiO}_2 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$   | 980°C-5H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 31  | $42.5\text{SiO}_2 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{PbO} \cdot 24\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$              | 980°C-5H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 32  | $43\text{SiO}_2 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 24\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 22\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                  | 980°C-5H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 33  | $43\text{SiO}_2 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{BaO} \cdot 20\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                  | 980°C-5H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 34  | $43\text{SiO}_2 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Na}_2\text{O} \cdot 23\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$         | 980°C-5H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 35  | $43\text{SiO}_2 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 20\text{MgO} \cdot 5\text{MgF}_2 \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                | 980°C-5H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 36  | $43\text{SiO}_2 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.25\text{Nd}_2\text{O}_3$                                   | 980°C-5H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 37  | $43\text{SiO}_2 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Nd}_2\text{O}_3$                                    | 980°C-5H<br>還元雰囲気  | 青緑               |
| 38  | $41\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{SrO} \cdot 19\text{CaO} \cdot 19\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                                   | 950°C-5H<br>還元雰囲気  | 緑                |
| 39  | $41\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SrO} \cdot 30\text{CaO} \cdot 19\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                                     | 950°C-5H<br>還元雰囲気  | 黄緑               |

# : 蛍光灯照射停止後の発光色

【表 3】

【0038】

| No. | ガラスセラミックス組成   | 熱処理条件             | 残光色 <sup>1</sup> |
|-----|---|-------------------|------------------|
| 40  | $43\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SrO} \cdot 28\text{CaO} \cdot 19\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Tm}_2\text{O}_3$                              | 950°C-5H<br>還元雰囲気 | 黄緑               |
| 41  | $41\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SrO} \cdot 28\text{CaO} \cdot 19\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Tm}_2\text{O}_3$ | 950°C-5H<br>還元雰囲気 | 黄緑               |
| 42  | $40\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SrO} \cdot 28\text{CaO} \cdot 18\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Tm}_2\text{O}_3$ | 950°C-5H<br>還元雰囲気 | 黄緑               |
| 43  | $40\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SrO} \cdot 28\text{CaO} \cdot 18\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Ho}_2\text{O}_3$ | 950°C-5H<br>還元雰囲気 | 黄緑               |
| 44  | $41\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{CaO} \cdot 19\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$  | 950°C-5H<br>還元雰囲気 | 黄                |

# : 蛍光灯照射停止後の発光色

【0039】表 1 に示すようにアルカリ土類金属酸化物の種類と組成比を変えることによって多様な残光色が得られる。具体的に述べると SrO を CaO で置き換えると発光ピークが長波長側にシフトし、BaO で置き換えると発光ピークが短波長側にシフトする。

【0040】粉末 X 線回折パターンの解析により、いずれのガラスセラミックスにおいても析出した結晶相また

は主結晶相はアルカリ土類金属シリケートであるが、ジルコニウムを含んでいない組成に比べて含んだ方は残光特性が向上したことから、ジルコニウムを含有したガラスセラミックスにおいてはジルコニウムもガラスから析出し、前記の結晶相に固溶していることが推定できる。イットリウム及びアルミニウムの場合でも同様な傾向が認められ、さらにイットリウムあるいはアルミニウムの添加によって発光ピークの長波長側へのシフトが見られ

た。これらの事実に基づいて、イットリウムあるいはアルミニウムを含有したガラスセラミックスにおいてはイットリウムあるいはアルミニウムもガラスから析出し、前記の結晶相に固溶していることが判断できる。スカンジウム及びガリウムについても同様なことが言える。

【0041】本発明の蓄光性蛍光ガラスセラミックスは残光輝度が高く、しかも残光時間が非常に長いという特徴がある。表2にいくつかの実施例の相対残光輝度を示

した。残光輝度の測定は試料を600ルクスの蛍光灯で20分間照射した後、照射停止直後からの残光輝度を輝度計により行った。表2の相対残光輝度は照射停止後、40分が経った時点で市販の蓄光性蛍光体の残光輝度を1とした時の本発明の試料の残光輝度を表わしたものである。

【0042】

【表4】

| №.  | 組成  | 相対残光輝度 |
|-----|---|--------|
| 3   | $40\text{SiO}_2 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 29\text{SrO} \cdot 8\text{CaO} \cdot 20\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$ | 7      |
| 6   | $45\text{SiO}_2 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$  | 8      |
| 10  | $43\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Dy}_2\text{O}_3$                      | 12     |
| 11  | $43\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Dy}_2\text{O}_3$                      | 6      |
| 12  | $43\text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.5\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                    | 2      |
| 13  | $41\text{SiO}_2 \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SrO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                    | 4      |
| 14  | $40\text{SiO}_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 36\text{SrO} \cdot 19\text{MgO} \cdot 0.1\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                    | 3      |
| 24  | $45\text{SiO}_2 \cdot 27\text{SrO} \cdot 6\text{CaO} \cdot 22\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$                             | 6      |
| 25  | $43\text{SiO}_2 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SrO} \cdot 7\text{CaO} \cdot 25\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$ | 5      |
| 比較例 | ZnS:Cu  | 1      |

【0043】表2より、本発明のガラスセラミックスの残光輝度は市販品のよりも遥かに高いことがわかる。また、暗所で肉眼で観察した結果、例えば№. 10の試料の場合は60時間以上経っても、なお残光がはっきりと確認された。ガラスセラミックスの場合には、組成が同じであっても熱処理条件が違えば、物性が異なるので、熱処理条件を最適化することによって更なる残光特性の向上が期待される。

【0044】（実施例45）1520℃で3時間熔解した後、水に冷却して得られた組成式 $45\text{SiO}_2 \cdot 30\text{SrO} \cdot 20\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$ のガラスを45ミクロン以下に粉碎した。この原ガラスを2g取り、さらに次の原料

$\text{SiO}_2$  3.87g  
 $\text{SrCO}_3$  9.51g  
 $\text{MgO}$  1.30g  
 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.03g  
 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  0.30g

と十分に混合し、アルミナるつぽに詰めて窒素97%酸素3%の還元雰囲気中で1300℃で2時間熱処理し焼成して青色発光の蓄光性蛍光ガラスセラミックスを得た。析出した主結晶相は $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ であった。このガラスセラミックスを粉碎・分級し、蛍光灯を用いて600ルクスで20分間照射した後の残光輝度を図6(a)に示す。

【0045】（実施例46）1500℃で3時間熔解した後、水に冷却して得られた組成式 $45\text{SiO}_2 \cdot 22\text{SrO} \cdot 6\text{CaO} \cdot 27\text{MgO} \cdot 0.05\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Dy}_2\text{O}_3$ のガラスを45ミクロン以下に粉碎した。この原ガラスを1.5g取り、さらに、次の原料

$\text{SiO}_2$  3.87g  
 $\text{SrCO}_3$  9.51g  
 $\text{MgO}$  1.30g  
 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.03g  
 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  0.30g

と十分に混合し、アルミナるつぽに詰めて実施例45と同じ熱処理条件で熱処理し焼成して青色発光の蓄光性蛍光ガラスセラミックスを得た。析出した主結晶相は $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ であった。このガラスセラミックスを粉碎・分級し、蛍光灯を用いて600ルクスで20分間照射した後の残光輝度を図6(b)に示す。

【0046】（比較例1）

$\text{SiO}_2$  3.87g  
 $\text{SrCO}_3$  9.51g  
 $\text{MgO}$  1.30g  
 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.03g  
 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  0.30g

上記の原料を十分に混合し、アルミナるつぽに詰めて窒素97%酸素3%の還元雰囲気中で1300℃で2時間熱処理した。こうして組成式 $40\text{SiO}_2 \cdot 40\text{SrO} \cdot$

20MgO・0.05Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・0.5Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のセラミックス（焼結体）からなる青色発光のアルカリ土類珪酸塩系蓄光性蛍光体を作製した。この蓄光性蛍光体を粉砕・分級し、蛍光灯を用いて600ルクスで20分間照射した後の残光輝度を図6（c）に示す。

【0047】図6より、原ガラスとその他の特定の原料とを混合し、これらを焼成して得られた本発明の蓄光性ガラスセラミックスは、組成としては極く僅かな違いにもかかわらず、従来の焼結法で得られた、セラミックス（焼結体）からなる蓄光性蛍光体に比べて残光特性が遙かに優れることが明らかである。

【0048】（実施例47）1500℃で3時間熔解した後、水に投入し急冷して得られた組成式45SiO<sub>2</sub>・22SrO・6CaO・27MgO・0.1Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・0.5Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のガラスを45ミクロン以下に粉砕した。この原ガラスを12.0g取り、さらに、次の原料

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.803g |
| SrCO <sub>3</sub>              | 1.162g |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.005g |
| Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.029g |

と十分に混合し、アルミナるつぽに詰めて窒素97%水素3%の還元雰囲気中で1100℃で2時間熱処理し焼成して青緑色発光の蓄光性蛍光ガラスセラミックスを得た。このガラスセラミックスを粉砕・分級し、蛍光灯を用いて600ルクスで20分間照射した後の残光輝度を図7（a）に示す。

【0049】（実施例48）1500℃で3時間熔解した後、水に冷却して得られた組成式45SiO<sub>2</sub>・22SrO・6CaO・27MgO・0.1Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・0.5Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のガラスを45ミクロン以下に粉砕した。この原ガラスを1.0g取り、さらに、次の原料

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.02g |
| SrCO <sub>3</sub>              | 8.72g |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.04g |
| Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.22g |

と十分に混合し、アルミナるつぽに詰めて窒素97%水素3%の還元雰囲気中で1300℃で2時間熱処理し焼成して緑色発光の蓄光性蛍光ガラスセラミックスを得た。このガラスセラミックスを粉砕・分級し、蛍光灯を用いて600ルクスで20分間照射した後の残光輝度を図7（b）に示す。

【0050】（比較例2）

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.02g |
| SrCO <sub>3</sub>              | 8.72g |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.04g |
| Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.22g |

上記の原料を十分に混合し、アルミナるつぽに詰めて窒素97%水素3%の還元雰囲気中で1300℃で2時間熱処理した。こうして組成式50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・50SrO・0.1Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・0.5Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の焼結体からなる緑色

発光のアルカリ土類アルミン酸塩蓄光性蛍光体を作製した。この蓄光性蛍光体を粉砕・分級し、蛍光灯を用いて600ルクスで20分間照射した後の残光輝度を図7（c）に示す。

【0051】図7より、原ガラスとその他の特定の原料とを混合し、これらを焼成して得られた青緑色乃至緑色発光の本発明の蓄光性蛍光ガラスセラミックスは、従来の焼結法で得られた、セラミックス（焼結体）からなる比較例2の緑色発光の蓄光性蛍光体に比べて残光特性が遙かに優れることが明らかである。

【0052】（実施例49）1520℃で3時間溶融した後、水に冷却して得られた組成式45SiO<sub>2</sub>・33SrO・22MgO・0.05Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・0.5Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のガラスを10ミクロン以下に粉砕した。この原ガラス粉末を8g取り、2gのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とよく混合してから、金型成型器に詰めて加圧成形した。還元雰囲気中で1200℃で5時間熱処理し焼成して青色発光のガラスセラミックスを得た。蛍光灯を用いて600ルクスで15分間照射した後、暗所において24時間以上にわたって残光が確認された。

【0053】（実施例50）実施例49の原ガラス粉末を9.5g取り、0.5gのZrO<sub>2</sub>とよく混合してから、金型成型器に詰めて加圧成形し、還元雰囲気中で1180℃で6時間熱処理し焼成して青色発光のガラスセラミックスを得た。蛍光灯を用いて600ルクスで15分間照射した後、暗所において24時間以上にわたって残光が確認された。

【0054】

【発明の効果】本発明は、残光輝度が高く残光時間が長く、残光色が多様な蓄光性蛍光ガラスセラミックスを透明なバルクから粉体まで各種の形で容易に得ることができる。そしてこれらの材料は視認表示、各種標識、装飾品、レジャー用品、建築材等、従来の蓄光性蛍光体よりも幅広い分野に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1と2の蓄光性蛍光ガラスセラミックスの外観写真である。

（a）：実施例1、（b）：実施例2

【図2】実施例1のガラスを熱処理する前後のバルクX線回折パターンである。

（a）：熱処理前（ガラス）、（b）：熱処理後（ガラスセラミックス）

【図3】実施例1の蛍光灯照射停止後の発光スペクトルである。

【図4】実施例2の蛍光灯照射停止後の発光スペクトルである。

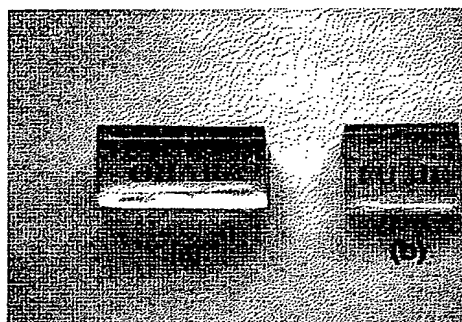
【図5】実施例3の粉末X線回折パターンである。

【図6】実施例45と46及び比較例1の残光輝度の時間変化である。

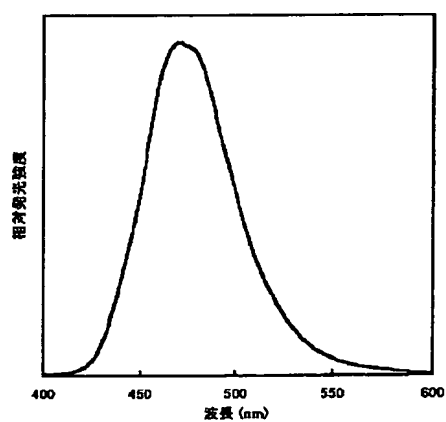
【図7】実施例47と48及び比較例2の残光輝度の時

間変化である。

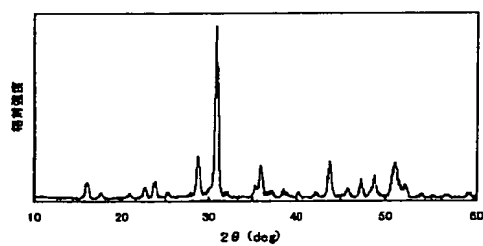
【図1】



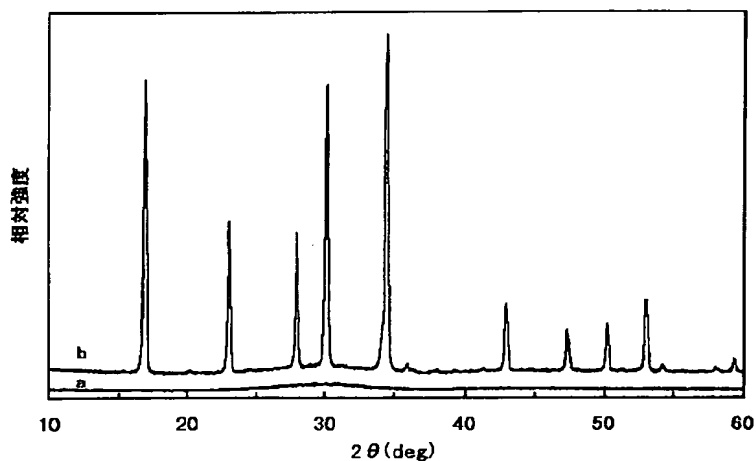
【図3】



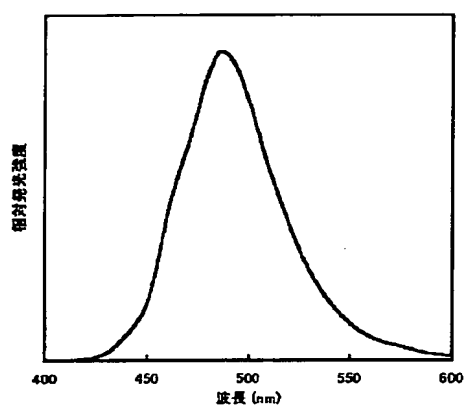
【図5】



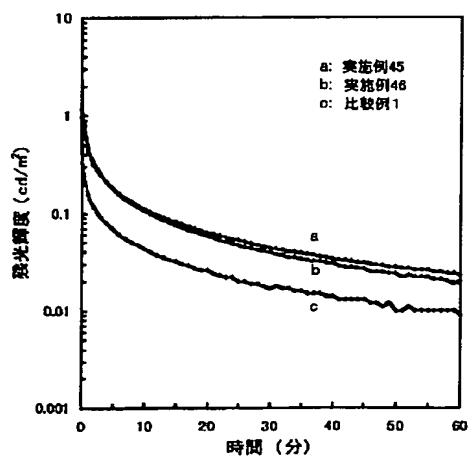
【図2】



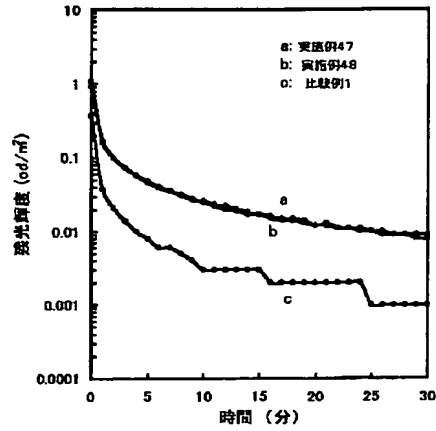
【図4】



【図6】



【図 7】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. 7 |       | 識別記号 | F I           | テ-マコード (参考) |
|-----------------|-------|------|---------------|-------------|
| C 0 9 K         | 11/59 | CPB  | C 0 9 K 11/59 | CPB         |
|                 | 11/63 | CPB  | 11/63         | CPB         |
|                 | 11/67 | CPB  | 11/67         | CPB         |
|                 | 11/74 | CPB  | 11/74         | CPB         |
|                 | 11/75 | CPB  | 11/75         | CPB         |
|                 | 11/78 | CPB  | 11/78         | CPB         |

(72) 発明者 上原 進  
 神奈川県相模原市小山 1 丁目 15 番 30 号 株  
 式会社オハラ内

Fターム(参考) 4G062 AA04 BB01 CC10 DA05 DA06  
DB01 DB02 DB03 DC01 DC02  
DC03 DC04 DD01 DD02 DD03  
DE01 DE02 DE03 DF01 DF02  
DF03 EA01 EA02 EA03 EA10  
EB01 EB03 EC01 EC02 EC03  
ED03 ED04 ED05 EE01 EE02  
EE03 EE04 EE05 EE06 EF01  
EF02 EF03 EF04 EF05 EF06  
EG01 EG02 EG03 EG04 EG05  
EG06 FA01 FA02 FA03 FA10  
FB01 FC01 FC02 FC03 FD01  
FD02 FD03 FE01 FE02 FE03  
FF01 FG01 FH01 FJ01 FJ02  
FJ03 FK01 FL01 FL02 FL03  
GA01 GA02 GA03 GA10 GB01  
GC01 GD01 GE01 GE02 GE03  
HH01 HH03 HH05 HH06 HH07  
HH09 HH11 HH13 HH15 HH17  
HH18 HH20 JJ01 JJ03 JJ04  
JJ05 JJ06 JJ07 JJ10 KK01  
KK02 KK03 KK04 KK05 KK06  
KK07 KK08 KK10 MM02 MM04  
NN19  
4H001 XA03 XA04 XA05 XA08 XA09  
XA11 XA12 XA13 XA14 XA15  
XA17 XA19 XA20 XA21 XA30  
XA31 XA32 XA33 XA38 XA39  
XA40 XA48 XA50 XA51 XA56  
XA58 XA82 XA83 YA59 YA60  
YA62 YA63 YA64 YA65 YA66  
YA67 YA68 YA69 YA70 YA71